

CLIPPEDIMAGE= JP363125519A

PAT-NO: JP363125519A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63125519 A

TITLE: EPOXY RESIN COMPOSITION AND LEAD STORAGE BATTERY  
PREPARED THEREFROM

PUBN-DATE: May 28, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WADA, YASUNAO

KOMAKI, AKIO

HAYAKAWA, TAKUMI

ISHIODORI, AKIRA

MARUSHIMA, KENJI

INOUE, TSUNEKAZU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD	N/A
HITACHI KASEI POLYMER KK	N/A

APPL-NO: JP61271231

APPL-DATE: November 14, 1986

INT-CL (IPC): C08G059/50;C08G059/50 ;C08L063/00 ;H01M002/08

US-CL-CURRENT: 525/523

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title composition which is excellent in workability, can give a cured product having excellent adhesion to ABS resin and lead (alloy), excellent acid resistance and low shrinkage at low temperature in good productivity within a short time and is useful as a sealing agent for a lead storage battery, by mixing an epoxy resin with a polyamine as a curing agent.

CONSTITUTION: 100pts.wt. epoxy resin (A) having at least two epoxy groups in the molecule as a base is mixed with 20&sim;50pts.wt. polyamine (B), as a curing agent, having at least two prim. or sec. amino groups in the molecule, such as a polycondensate of an alkylphenol of an aliphatic or alicyclic polyamine with HCHO or a modified polyamine to obtain the title composition which can give a cured product of a glass transition temperature &ge;60&deg;C.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

## ⑰ 公開特許公報 (A)

昭63-125519

⑤Int.Cl.  
C 08 G 59/50  
C 08 L 63/00

識別記号  
NJA  
NJS

厅内整理番号  
A-6561-4J  
C-6561-4J

④公開 昭和63年(1988)5月28日

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑤発明の名称 エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた鉛蓄電池

⑥特 願 昭61-271231

⑦出 願 昭61(1986)11月14日

⑧発明者 和田 容尚 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内⑨発明者 小牧 昭夫 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内⑩発明者 早川 他 琢美 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内

⑪出願人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

⑫出願人 日立化成ポリマー株式  
会社 東京都千代田区内神田1丁目13番7号

最終頁に続く

## 明細書

1. 発明の名称 エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた鉛蓄電池

## 2. 特許請求の範囲

(1) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂100重量部と、硬化剤として1分子中に第1級あるいは第2級のアミノ基を少なくとも2個以上有するポリアミン類20~50重量部を配合して成り、その硬化物のガラス転移温度が60℃以上であることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

(2) ポリアミン類が脂肪族ポリアミンあるいは脂環式ポリアミンのアルキルフェノールとホルムアルデヒドの重結合物、もしくは変性芳香族ポリアミンからなることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のエポキシ樹脂組成物。

(3) 電槽と蓋との封口部分または電槽や蓋に位置する外部端子引き出し部の封口部において、

1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂100重量部と、硬化剤として1分子中に第1級あるいは第2級アミノ基を少なくとも2個以上有するポリアミン類20~50重量部を配合して成り、その硬化物のガラス転移温度が60℃以上であるエポキシ樹脂組成物を用いて封口したことを特徴とする鉛蓄電池。

(4) 硬化剤のポリアミン類が、脂肪族ポリアミンあるいは脂環式ポリアミンのアルキルフェノールとホルムアルデヒドの重結合物、もしくは変性芳香族ポリアミンからなることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の鉛蓄電池。

(5) 電槽または蓋がABS樹脂またはAS樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の鉛蓄電池。

(6) 電槽または蓋がポリカーボネート樹脂をプレンドしたABS樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の鉛蓄電池。

## 3. 発明の詳細な説明

### 産業上の利用分野

本発明は、エポキシ樹脂組成物およびそれを用いた鉛蓄電池に関するものであり、主として鉛蓄電池の封口剤として用いるに適した組成物、およびこれを用いた鉛蓄電池を提供するものである。

### 従来の技術

まず、鉛蓄電池の構造の一例として、密閉形鉛蓄電池の封口部分の断面を第1図に示す。

陽極板、陰極板およびリテナー（電解液保持体）を組み合わせ、陽極柱2、陰極柱3と接続して成る極板群1を電槽4に挿入し、蓋5を上部から嵌合し、陽、陰極柱2、3と蓋5との嵌合部は、封口剤10の電槽4内への流れ込みを防止するために、極柱周囲にOリング8を配置し、極柱上部に陽、陰極外部端子6、7を接続し、電槽4と蓋5の嵌合部と陽、陰極外部端子6、7の引き出し部を封口剤10にて封口し、その後に電解液を注入して電池と成している。

従来からの封口剤10としては、エポキシ樹脂、

ルアミノメチル）フェノールのトリ・ジエチルヘキソエート塩4～12重量部、第2の硬化剤としてトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール8～0重量部とを有し、前記第1と第2の硬化剤を前記エポキシ樹脂100重量部に対して9～15重量部配合してなるエポキシ樹脂組成物を封口剤に採用したものがある。

しかし、この種のエポキシ樹脂組成物は、硬化に際し、60～65℃の温度で90～60分という長時間を要するため生産効率が悪く、20～25℃の室温で硬化させた場合は、硬化反応がBステージ（半硬化状態）で止まるため、硬くて脆い硬化物となる問題がある。

また、取り扱いの上でも、主剤と硬化剤の配合比が、主剤が100重量部に対して、硬化剤は9～15重量部とかけ離れているため、正確に計量しなければ要求性能を満足できない不便さがあり、更に主剤と硬化剤の粘度は、主剤が約3500cps(25℃)、硬化剤が約400cps(25℃)と粘度差が大きく、比重についても25℃において

ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂組成物が主に用いられてきている。なかでも、エポキシ樹脂は、電気的特性、機械的性質、耐薬品性が良好であり、且つ各種材料に対する接着力を有することから、鉛蓄電池の封口剤10として多用されてきた。

### 発明が解決しようとする問題点

しかしながら、これらの封口剤を用いた鉛蓄電池は、充放電の繰り返しや設置場所における熱履歴によって、電池内部の電解液が封口剤と鉛あるいは鉛合金との界面をはい上がり、外部端子を腐食し、ひいては電池が設置されている各種ポータブル機器やバックアップ電源をも破損させる危険性があった。

このような電解液の漏液現象は、鉛蓄電池特に密閉形鉛蓄電池にとって致命的な問題であり、これに対処する必要があった。

この漏液現象の対策として、特開昭61-78825号公報記載の発明のように、エポキシ樹脂100重量部と、第1の硬化剤としてトリス（ジメチ

テ主剤の比重が1.20、硬化剤の比重が0.95と、差が大きいため、搅拌混合時に主剤中に硬化剤を均一に分散させるのが非常に困難である問題があった。

本発明は、従来の鉛蓄電池において起こり得る端子部の外部漏液・腐食を防止でき、かつ従来より取り扱いが容易で、短時間で硬化して生産効率のすぐれた封口剤としてのエポキシ樹脂組成物およびこれを用いた鉛蓄電池を提供するものである。

### 問題点を解決するための手段

電解液の封口剤-極柱界面もしくは封口剤-端子界面におけるはい上がりについて、銳意研究を進めた結果、漏液（液はい上がり）は、封口剤の硬化後の熱履歴による膨張・収縮によつて封口剤との界面に剥離が生じ、これが隙間となり毛細管現象によって電解液がはい上がり腐食に至るということをつきとめた。

この問題点を解決するために、封口剤に要求される特性としては、

- (1)ガラス転移温度が60℃以上であること。
- (2)硬化収縮が少ないとこと。
- (3)硬化後の熱履歴による膨張・収縮が小さいこと。

が挙げられる。

一般に、樹脂の特性はガラス転移温度を境にして大きな変化を示し、ガラス転移温度以下のガラス状態時に比べて、ガラス転移温度以上のゴム状態時では、膨張係数が大きくなり耐薬品性も落ちるため、鉛蓄電池内にてゴム状態で用いられることは好ましくない。

電池の使用温度限界は、その電槽、蓋の材質の主なものがABS樹脂であり、またその自己放電特性や減液量から考えて、60℃が上限であると判断している。ゆえに、この電池に用いられる封口剤のガラス転位温度は60℃以上であることが必要である。

また、硬化時における収縮も小さい方が、封口剤と被着体の界面の剥離の一因となる応力集中が少ないため、効果があると考えられる。

エステル等で、1分子中に2個以上のエポキシ基を有しているエポキシ当量100～400の常温で液状のエポキシ樹脂をいう。

これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは2種以上混合して使用することもでき、ほかにこのエポキシ樹脂と相溶する反応性希釈剤を併用することもできる。

反応性希釈剤としては、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、フェノキシエーテル系モノエポキサイド、高級アルコール、あるいはアルキルフェノールのモノエポキサイド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1:6ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、グリセリン等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル等を挙げることができ、上記のエポキシ樹脂100重量部に対して反応性希釈剤を0～15重量部程度の割合で用いられる。

本発明に用いられる硬化剤は、1分子中に第

更に、先に述べた特性(1)、(2)、(3)以外にも(4)各種被着体（鉛あるいは鉛合金、ABS樹脂あるいはポリカーボネート樹脂をブレンドしたABS樹脂）に対する接着力が優れていること。

- (5)耐硫酸性が優れていること。
- (6)生産性を考慮し、硬化時間が短いこと。

等が、封口剤に要求される特性として挙げられる。

本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂と、硬化剤として、1分子中に第1級あるいは第2級アミノ基を少なくとも2個以上有するポリアミン類から成るエポキシ樹脂組成物を提供するものである。

本発明に使用されるエポキシ樹脂は、フェノールーホルムアルデヒド、クレゾールーホルムアルデヒド等のノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールまたはレゾルシノール等のポリヒドロキシ化合物とエピクロルヒドリンから得られるエポキシ樹脂、ダイマー酸のジグリシジル

1級あるいは第2級のアミノ基を少なくとも2個以上有するポリアミン類で、上記エポキシ樹脂100重量部に対し、ポリアミン類20～50重量部の割合で用いられる。

本発明に適用されるポリアミン類としては、脂肪族ポリアミンあるいは脂環式ポリアミンのアルキルフェノールーホルムアルデヒド重結合物もしくは変性芳香族ポリアミンがあり、これらを単独もしくは2種以上混合して使用することができる。これらのポリアミン類の市販品としては、大日本インキ化学工業㈱製のラッカマイドWH340、旭化成工業㈱製のアデカハードナーEH210、アデカハードナーEH253、エーシーアール社製のACRハードナーX3768、X3773、パシフィック・アンカー・ケミカル社製のアンカミン1833等が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物は更に着色のためチタンホワイト、弁柄、カーボンブラック、クロムイエロー、カドミウム赤、フタロシアニンブルー等の無機もしくは有機顔料を0.1～5

直量パーセント添加することもできる。

なお、本発明のエポキシ樹脂組成物の主剤と硬化剤の配合量に関しては制限が加わり、主剤100重量部に対して硬化剤は20~50重量部が適当であり、20重量部より少ない場合には硬化速度が極端に小さくなるため硬化に長時間を要し、また耐酸性も悪くなり、50重量部よりも多い場合には、硬化物中に余剰の硬化剤が存在するため、ガラス転移温度が60℃以下になってしまい、耐熱性・耐酸性の面で好ましくない。

#### 実施例

以下、本発明の実施例を記載する。

##### <実施例1>

主剤：エピコート 807	90重量部
アデカグリシロール ED 506	10重量部
硬化剤：アデカハードナー EH 210	35重量部
硬化条件：60℃、40分	

##### <実施例2>

主剤：エピコート 828	85重量部
エピクロン 520	15重量部

ては第1表に示している。

第1表

分類	品名(製造会社名)	化学構造
エポキシ樹脂	エピコート 828 (旭化成工業株)	ビスフェノールA型エポキシ樹脂
	エピコート 807 (旭化成工業株)	ビスフェノールF型エポキシ樹脂 反応性希釈剤含有のビスフェノールA型エポキシ樹脂 粘度：700cps(25℃)
	従来品 A	1.6-ヘキサンジオールの ジグリシルエーテル
反応性希釈剤	アデカグリシロール ED 503 (旭化成工業株)	ポリアルキレングリコールの ジグリシルエーテル
	アデカグリシロール ED 506 (旭化成工業株)	アルキルフェノールの モノグリシルエーテル
	エピクロン 520 (大日本インキ化学工業株)	1,6-ヘキサンジオールの ジグリシルエーテル
	アデカハードナー EH 210 (旭化成工業株)	m-カツラレンジアミンの アルキルフェノール-ホルムアルデヒド重結合物
硬化剤	ラッカマイド WH 340 (大日本インキ化学工業株)	ソーラー化成の イソフォロングリジアミンのアルキルフェ ノール-ホルムアルデヒド重結合物
	A C R ハードナー X 3773 (エー・シー・アル錠)	イソフォロングリジアミンのアルキルフェ ノール-ホルムアルデヒド重結合物
	アンカミン 1833 (パシフィック・アンカー・ ケミカル社)	変性芳香族ポリアミン
	アンカミン K 61B (パシフィック・アンカー・ ケミカル社)	2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチ ル)フェノールのトリジエチルヘキ ソエート塗
	アンカミン K 54 (パシフィック・アンカー・ ケミカル社)	2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチ ル)フェノール
	従来品 B	変性脂肪族ポリアミン 粘度：2000cps(25℃)

硬化剤：A C R ハードナー X 3773 35重量部

硬化条件：60℃、40分

#### <実施例3>

主剤 エピコート 828	90重量部
--------------	-------

アデカグリシロール ED 503	10重量部
------------------	-------

硬化剤：ラッカマイド WH 340	20重量部
-------------------	-------

アンカミン 1833	10重量部
------------	-------

硬化条件：60℃、40分

また、従来品と本発明品と比較するため、比較例を記載する。

#### <比較例1>

主剤：エピコート 807	100重量部
--------------	--------

硬化剤：アンカミン K 61B	4重量部
-----------------	------

アンカミン K 54	8重量部
------------	------

硬化条件：60℃、90分

#### <比較例2>

主剤：従来品 A	100重量部
----------	--------

硬化剤：従来品 B	35重量部
-----------	-------

硬化条件：60℃、40分

本発明および比較例として用いた原料について

試験の方法・条件を次に示す。

##### (1) ABS樹脂板の引っ張りせん断接着強さ(TSS)

メタノール脱脂したABS樹脂板(厚み2.5mm、幅12mm、長さ75mm)2枚を5mmの重なりで接着し、60℃で所定時間硬化させる。20℃に24時間放冷後ショッパー型引っ張り試験機で、50mm/minの速度で引っ張り、破断した時の強さをN/mmに換算し、破断状態を観察する。

##### (2) 鋼板の引っ張りせん断接着強さ(TSS)

試料板として鋼板(厚み5mm、幅23mm、長さ70mm)2枚を用い、他の方法は(1)と同様である。

##### (3) 耐硫酸性

円形(直径32mm、高さ5mm)の封口剤を60℃で所定時間硬化後、20℃で1時間放冷し、比重1.300の硫酸に60℃で7日間浸漬して浸漬前後の重量増加(%)を求める。

##### (4) ガラス転移温度(Tg)

60℃で所定時間硬化させ、レスカ損れ自由膨脹型粘弾性測定装置およびTMA熱応力差測定装置で測定する。

(5) 60℃での最高発熱到達時間

20℃で封口剤10gを秤量し、60℃雰囲気の熱風乾燥器に入れ、硬化発熱に伴う発熱温度を測定し、最高発熱到達時間を求める。

(6) 硬化物の熱履歴による寸法変化(収縮量)

60℃で所定時間硬化させた試験片(直径50mm、高さ5mm)を、20℃で1時間放冷した後、直徑を正確に測定する。その後、60℃雰囲気で40時間放置し、20℃で1時間放冷した後、更に同一の測定点にて直徑を測定し、60℃、40時間放置前後の直徑差より、収縮量を求める。

(7) 電池を用いた評価試験

公称容量4V-4Ahおよび12V-0.7Ahの密閉形鉛蓄電池について、封口剤を硬化させた後、電解液を注入し、60℃、12時間とし(-20℃)、12時間のヒートサイクル試験を30

回行なった後、封口部分を解体して、液のはい上がり度合を調べる。

実施例1~3、および比較例1~2の硬化物の性能、電池評価結果を第2表に示す。

第2表

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重量 混合比 主剤/硬化剤	100/35	100/35	100/30	100/12	100/35
TSS (kg/dl) ABS	110	113	112	111	105
TSS (kg/dl) Pb	61	68	70	45	47
T <sub>g</sub> ℃(レスカ法)	64	65	61	85	32
T <sub>g</sub> ℃(TMA法)	63	66	63	82	35
60℃での最高発熱 到達時間(分)	5	6	6	35	6
熱履歴による 寸法減少率	0.10	0.10	0.08	0.10	0.56
電池評価 電解液はい上がり 度合	1	1	1	1	6

・電解液はい上がり度合

封口部分の長さを6等分しランク付けをした

0…はい上がり完全になし

1…%はい上がり、 2…%はい上がり

3…%はい上がり、 4…%はい上がり

5…%はい上がり、 6…外部漏液

上記試験結果をまとめると次のようになる。

- (1) 耐硫酸性は第2表には示していないが、耐酸性の硬化剤を用いているため3~4%と問題ない。
- (2) ABS樹脂に対する接着性は、いずれもABS樹脂破断となり、界面剥離は発生しない。
- (3) 鉛に対する接着性は、比較例1、2に比べ実施例1~3は優れている。
- (4) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は、実施例1~3は61~66℃であるが、比較例2は32~35℃と低い。
- (5) 硬化反応性は、比較例2や実施例1~3は高いが、比較例1は著しく低く、硬化に長時間を要する。
- (6) 硬化物の熱履歴による収縮は、比較例2は0.5%以上と著しく大きいが、他は0.1%以内であり問題はない。
- (7) 電池の評価試験においては、比較例2は早期に液のはい上がりが外部まで達するのに対し、比較例1、実施例1~3は、ヒートサイ

クル30サイクル後においても、まだ%程度のはい上がり状態であり、漏液防止の効果が大きい。

なお、4V-4Ahの電池を25℃雰囲気中において、放電:0.2CA、4時間、充電:0.3CA、2.45V/セルカット、16時間の充放電サイクル試験に供したところ、寿命性能は約300サイクルであり、従来のものと電池特性には認められなかった。

また、12V-0.7Ahの電池を45℃雰囲気中にて2.20V/セルのトリクル寿命試験に供したが、1年経過時にて、従来品と容量、電圧に差はなく、封口剤の電池特性に及ぼす影響は認められていない。

#### 発明の効果

本発明におけるエポキシ樹脂組成物を鉛蓄電池用封口剤として用いることによって、以下に示す効果があり、鉛蓄電池の品質、信頼性ならびに生産性が向上できる。

- (1) 各種被着体(鉛あるいは鉛合金、ABS樹

脂あるいはポリカーボネート樹脂をプレンドしたA B S樹脂)、特に船に対する接着性が優れている。

- (2) 硬化後の熱履歴による膨張、収縮が少ないため、封口剤と各種被着体との界面の剥離や隙間の発生がなく、電解液の漏洩が防止できる。
- (3) 硬化条件が60℃にて40分という短い時間のため、光熱費が節約でき、且つ生産性が向上できる。

- (4) 封口剤の主剤と硬化剤のそれぞれの粘度が低く、粘度差および比重差が小さいため、作業性が良好である。

なお、本発明のエポキシ樹脂の組成物は、船密閉形船密電池の封口部分の断面図である。

第1図は密閉形船密電池の封口部分の断面図である。

1は極板群、2は陽極柱、3は陰極柱、4は電格、5は蓋、6は陽極外部端子、7は陰極外部端子、8はOリング、9は安全弁、10は封口剤。

特許出願人(代表出願人)

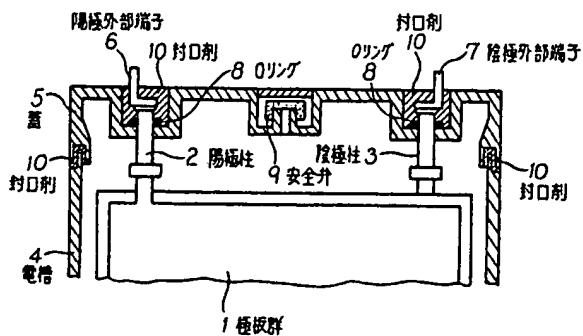
新神戸電機株式会社

代表取締役 横井泰男



#### 4. 図面の簡単な説明

第1図



第1頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 2/08

識別記号  
B-6435-5H

庁内整理番号

⑥発明者 石 踏 彰 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 新神戸電機株式会社  
内  
⑦発明者 丸 島 健 二 千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリマー株式会社野  
田工場内  
⑧発明者 井 上 恒 和 千葉県野田市中里200番地 日立化成ポリマー株式会社野  
田工場内